

REMARKS

Review and reconsideration of the Office Action dated November 10, 2004, is respectfully requested in view of the above amendments and the following remarks.

Applicants would like to thank the Examiner for the indication that Claims 25 and 26 are allowable.

Claims 4 and 12 have been cancel.

Claim 5 has been amended by limiting compound B to be chosen from 2-methylpyrazine, 2,3-dimethylpyrazine, 2,6-dimethylpyrazine, 2,3,5-trimethylpyrazine, tetramethylpyrazine, 2-ethylpyrazine, 2,3 diethylpyrazine, 5,2-methylethylpyrazine, 2,3-methylethylpyrazine, 5,2,3-methyldiethylpyrazine, 3,5,2-dimethylethylpyrazine, or 3,6,3- dimethylethylpyrazine. Support for the claim amendment can be found on page 4, lines 23 to 27 of the specification as originally filed.

Applicants respectfully request that the Examiner enters the amendment to Claim 5 in view that this amendment only narrows the scope of the claim.

No new matter has been added to the claims.

Furthermore, the Examiner is respectfully requested to contact the undersigned at the indicated telephone number to arrange a telephone interview.

First Issue

Applicants note that on page 5 of the outstanding Office Action, the Examiner indicated that the limitation "sulfur free"

ATTORNEY DOCKET: 3968.062

is part of the preamble of the claim.

Applicants **completely disagree with the Examiner.** Applicants note that Claim 1 is a **method claim having one step.** The step of the method requires **adding** to the odorless combustible gas to a **sulfur free** odorizing composition. **Thus, the limitation sulfur free does not form part OF preamble and have patentable weight.**

Applicants respectfully requested that the Examiner consider arguments filed during the response to the previous Office Actions.

Second Issue

Basically, the Examiner rejects:

Claims 1, 5-7, 9 and 13-24 under 25 U.S.C. 102(b) as being anticipated by Yoshida et al. US 4,487,613.

Claims 2-3 and 10-11 are rejected under 35 U.S.C. 103(a) as being obvious over Yoshida '613.

Applicants note that the present set of claims contains 7 independent claims, namely Claims 1, 9, 18, 19, 21, 22, and 23.

The following remarks are addressed to the rejected independent claims, because if these independent claims are not anticipated or obvious, it follows that none of the other rejected dependent claims are anticipated or obvious.

Applicants note that it is the Examiner's position that the

ATTORNEY DOCKET: 3968.062

disclosure by Yoshida et al. of 2-methyl-3-isobutyl pyrazine, **even if a typographical error**, still provides a proper basis for maintaining his previous rejection of claims as being anticipated and/or obvious.

Applicants would like to point out to the Examiner that the '613 patent issued from US Application No. 06/536,121 filed September 26, 1983, which claimed priority over Japanese Application No. JP19840198752 which issued as JP 60-92396. Applicants are submitting herewith a copy of the Japanese Patent for the Examiner's review as a proof that the English translation of the priority document includes a translation error. (Attachments A and C)

Applicants respectfully request that the Examiner take the attached document to a Japanese translator at the USPTO and verify that the priority document does not refer to "2-methyl-3-isobutyl pyrazine" but instead to "2-methoxy-3-isobutyl pyrazine".

The Japanese translator will confirm that there is a translation error in the US Patent. The mention of 2-methyl-3-isobutyl pyrazine by Yoshida on column 6, line 57 is a typographical error. The word "**methyl**" is substituted for the correct word, "**methoxy**". The use of the word "**methyl**" is a clear error because the entire patent is directed to the odor boosting qualities of 2-**methoxy**-3-isobutyl pyrazine.

For example, the paragraph at the bottom of column 6 discusses the results of the experiments listed in the tables in

ATTORNEY DOCKET: 3968.062

columns 5 through 6. The "Formulas" section of the tables does not mention 2-**methyl**-3-isobutyl pyrazine. Instead, 2-**methoxy**-3-isobutyl pyrazine is listed as an odor booster when used in combination with 4-methyl-4-mercapto-2-pentanone. Further, the benefits of using 2-**methoxy**-3-isobutyl pyrazine are described in the accompanying descriptive sentences in column 6. Twice in the paragraph, the phrase "4-methyl-4-mercapto-2-pentanone and/or 2-**methoxy**-3-isobutyl pyrazine" is mentioned to describe the results of the tests. Mysteriously, the third time that the phrase is used, the word "methyl" is substituted for "methoxy."

2-**methoxy**-3-isobutyl pyrazine is mentioned 34 times in Yoshida, and 2-**methyl**-3-isobutyl pyrazine is mentioned just 2 times (other instances at column 4, line 37). The mere mention of 2-**methoxy**-3-isobutyl pyrazine does not teach the present invention because there is no enablement of 2-**methoxy**-3-isobutyl pyrazine in Yoshida.

Applicants respectfully submit that the use of the word 2-**methyl**-3-isobutyl pyrazine in Yoshida is an error, and Applicants respectfully request that the erroneous word not be cited as prior art against the present invention.

For the reasons set for above, Applicants respectfully request that the Examiner withdraw the rejection in view of the Yoshida reference.

ATTORNEY DOCKET: 3968.062

Furthermore, Applicants note that the Yoshida reference fails to teach:

- 1) a nitrogen compound having a molecular weight between 80 and 160. Yoshida teaches **2-methoxy-3-isobutyl pyrazine, which has a molecular weight of 166.2224. See Attachment B**
- 2) a nitrogen compound having a boiling point from 90 to 210°C. **2-methoxy-3-isobutyl pyrazine has a boiling point of 215°C. See Attachment A;**
- 3) a **sulfur free** composition.

The Examiner at page 5 of the FOA states that "Yoshida discloses addition of mercaptan 'and/or' 2-methyl-3-isobutyl pyrazine, which also anticipates the pyrazine itself". It should be stressed again, that the "and/or" at column 6, line 57 only expresses that the compound 4-methyl-4-mercapto-2-pentanone does not need to be present. Other mercaptan however is always present, see Yoshida Formulas A to G.

The Examiner further states that "Yoshida also discloses as much as 95% of this compound [i.e. 2-methyl-3-isobutyl pyrazine] wherein as little as 0.5% mixture containing mercaptan is used (see column 4, lines 27-31)." However, contrary to the Examiner's interpretation, the text passage at best discloses a mixture of 95% "methoxy" (or "methyl", depending on interpretation) and 5% 4-methyl-4-mercapto-2-pentanone, based on the total amount of this mixture. Such mixture is not used on its own but as part of an "odorant" (col. 4, line 30) in an

ATTORNEY DOCKET: 3968.062

amount of "as low as 1% and even lower (0,5%)". The other ingredients of the "odorant" (the other ingredients also being designated as "base odorant") therefore are present in an amount of above 99%, based on the total amount of the odorant. From column 3, line 64-column 4, line 18 it becomes clear that the other ingredients are "conventional and prior art malodorants", i.e. sulfur-containing malodorants.

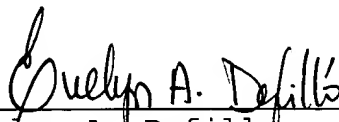
Regarding Claims 5, 13, 18, 19, 21, 22 and 24, the reference fails to teach that R^1-R^4 is either a hydrogen or a C_1-C_4 alkyl group.

All the claims are now in conditions for allowance.

Favorable consideration and early issuance of the Notice of Allowance is respectfully requested. **The Examiner is respectfully requested to contact the undersigned at the indicated telephone number to arrange a telephone interview.**

Respectfully submitted,

PENDORF & CUTLIFF
5111 Memorial Highway
Tampa, FL 33634-7356
(813) 886-6085



Evelyn A. Defillo
Registration No. 45,630

Date: **February 10, 2005**

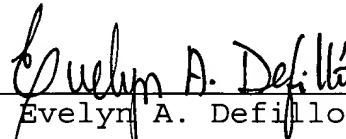
U.S. Application No.: 09/762,847
AMENDMENT E AND REQUEST FOR A TELEPHONE INTERVIEW

ATTORNEY DOCKET: 3968.062

CERTIFICATE OF MAILING AND AUTHORIZATION TO CHARGE

I hereby certify that the foregoing AMENDMENT E AND REQUEST FOR A TELEPHONE INTERVIEW for U.S. Application No. 09/762,847 filed March 12, 2001, was deposited in first class U.S. mail, with sufficient postage, addressed to: Mail Stop: AF; Commissioner for Patents; P.O. Box 1450; Alexandria, VA, 22313-1450, on **February 10, 2005**.

The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees, which may be required at any time during the prosecution of this application, except for the issue fee, without specific authorization, or credit any overpayment, to Deposit Account No. 16-0877.



Evelyn A. Defillo



Attachment A

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-92396

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月23日

C 10 L 3/00

6561-4H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全 12 頁)

⑭ 発明の名称 ガス状炭化水素燃料への警告用臭気附与剤および該燃料へ臭気を附与する方法および装置

⑯ 特 願 昭59-198752

⑰ 出 願 昭59(1984)9月25日

優先権主張 ⑱ 1983年9月26日 ⑲ 米国 (U S) ⑳ 536121

㉑ 発 明 者 タ カ オ ヨ シ ダ アメリカ合衆国、ニュージャージー、ウエスト ロング
ブランチ、ノアウツド コート 5 番地

㉒ 出 願 人 インターナショナル アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニューヨーク、ウエス
フレイバース アンド ト ファイフティーセブンス ストリート 521番地
フレグランシス イ
ンコーポレイテッド

㉓ 代 理 人 弁理士 三宅 正夫
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 ガス状炭化水素燃料への警告用
臭気附与剤および該燃料へ臭気
を附与する方法および装置

2. 特許請求の範囲

(1) 4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタ
ノンおよび2-メトキシ-3-イソブチルピ
ラジンよりなる群から選ばれた物質と、さら
にモノメルカプタンおよび非環状サルファイド
および環状サルファイドよりなる群から選
ばれたガス臭気附与剤との混合物を主成分と
することを特徴とするガス状炭化水素燃料へ
の警告用臭気附与剤。

(2) ガス臭気附与剤はチオフアンである前記第
1 項記載の警告用臭気附与剤。

(3) ガス臭気附与剤は約 36 ~ 105℃ (100
- 215°F) の沸点範囲を有する C₂-C₄ 脂肪
族モノメルカプタンの混合物である前記第 1
項記載の警告用臭気附与剤。

(4) ガス臭気附与剤は低分子量サルファイドの

混合物である前記第 1 項記載の警告用臭気附
与剤。

(5) ガス臭気附与剤はジメチルサルファイドで
ある前記第 1 項記載の警告用臭気附与剤。

(6) 約 36 - 104℃ (100 - 215°F) の
沸点範囲を有する C₂-C₄モノメルカプタンの
少量をさらに添加する前記第 5 項記載の警告
用臭気附与剤。

(7) ガス状炭化水素燃料に (i) 4-メチル-4-
メルカプト-2-ペンタノンおよび2-メト
キシ-3-イソブチルピラジンよりなる群か
ら選ばれた物質と (ii) モノメルカプタン、非環
状サルファイドおよび環状サルファイドより
なる群から選ばれたガス臭気附与剤とを主成
分とする警告用臭気附与混合物を前記ガスに
臭気を附与するに有効な量を混合することを
特徴とするガス状炭化水素燃料へ臭気を附与
する方法。

(8) ガス臭気附与剤はチオフアンである前記第
7 項記載の方法。

- (9) ガス臭気附与剤は約 36 - 104℃ (100 - 215°F) の沸点範囲を有する C₂-C₄脂肪族モノメルカプタンの混合物である前記第 7 項記載の方法。
- (10) ガス臭気附与剤は低分子量サルファイドと、約 36 - 104℃ (100 - 215°F) の沸点範囲を有する少量の C₂-C₄モノメルカプタンとの混合物である前記第 7 項記載の方法。
- (11) ガス臭気附与剤はジメチルサルファイドと、約 36 - 104℃ (100 - 215°F) の沸点範囲を有する少量の C₂-C₄モノメルカプタンとの混合物である前記第 7 項記載の方法。
- (12) (i) 炭化水素燃料ガスを供給するための装置、
(ii) (a) 4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノンおよび 2-メトキシ-3-イソブチルピラジンよりなる群から選ばれた物質と (b) モノメルカプタン、非環状サルファイドおよび環状サルファイドよりなる群から選ばれたガス臭気附与剤とを主成分として含む警告用ガス臭気附与剤の混合物を供給するための手段、

(3)

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は 4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノンまたは 2-メトキシ-3-イソブチルピラジンまたはこれらの混合物に関する。更に、例えば天然ガス、蒸気、石油精製で回収できるガスの如き可燃性炭化水素ガスとか、加熱用、照明用および料理用燃料に適する他のガスとかに臭気を附与するに適する他の有機硫黄化合物を混合することも出来る。

従来技術

可燃性ガスに効果的に悪臭を附与する多数の有機硫黄化合物は従来公知である。これらの化合物にはモノメルカプタン、非環状サルファイドおよび環状サルファイドが含まれる。これらの化合物の特定の例(パーセントは重量パーセントである)は次の如くである。(1)チオファン(以下“臭気 A”)という、(2)精製工場からの副生メルカプタン(以下臭気 B)という。これらの物質は約 36 ~ 104℃ (100 - 215°F)

および (iii) 上記炭化水素燃料ガスと上記警告用臭気附与剤の混合物とを混合するための手段および (iv) 得られた混合物を分配するための手段を包含することを特徴とするガス状炭化水素燃料へ臭気を附与する装置。

- (13) さらに電子プログラミング制御装置を用いて系統における炭化水素ガス中の臭気附与剤の濃度を制御するための手段を設け、これによつて臭気附与剤の流れおよび炭化水素ガスの流れを制御することによつて炭化水素燃料ガスと臭気附与剤との得られた混合物を分配ポイントからフードバックする前記第 12 項記載の装置。
- (14) さらに 4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノンと 2-メトキシ-3-イソブチルピラジンとを炭化水素燃料ガスと混合する以前に 4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノンと 2-メトキシ-3-イソブチルピラジンとを予め混合するための補助手段を設ける前記第 12 項記載の装置。

(4)

の沸点範囲を有する物質で C₂-C₄メルカプタンを含む。痕跡量の C₅-メルカプタンが存在することがある。代表的には、これらの臭気附与剤は 25% エチルメルカプタン、35% イソプロピルメルカプタン、15% ノルマルプロピルメルカプタン、20% 2-ブチルメルカプタン、3% イソブチルメルカプタンおよび 2% ノルマルブチルメルカプタンがある。これらはそれぞれ約 1 - 30 ; 15 - 50 ; ⁵⁻²⁵10 - 30 ; 1 - 6 および 1 - 4 の範囲で存在することができる。

(3) 低分子量の脂肪族サルファイド混合物。1 個のアルキル基はエチル、他はエチル、プロピル又はブチルであつてもよい。これらの化合物は、時に少量(約 5%)の精製工場から生ずる副生メルカプタン、臭気 B を含む(以下“臭気 C”という)。10% もの多量の副生メルカプタンを含むこともある。更に、混合サルファイドの例としては、米国特許第 2,823,104 号明細書に記載したジエチルサルファイドとエチルプロピルサルファイドとの混合物がある。(4) 第 3

(5)

(6)

級ブチルメルカプタン。市販品は精製工場で得られる副生メルカプタン(臭気B)を、2つの物質の合計基準にして15~50%含んでいることもある。これらの2つの物質の混合物を“臭気D”という。市販されている臭気Dには精製工場から得られるメルカプタンが約20%含まれており、約56~85℃(132~185°F)の沸点範囲を有する。(5)ジメチルサルファイドと精製工場からの副生メルカプタン(臭気B)との混合物。例えば90%ジメチルサルファイドと10%メルカプタンとの混合物(以下“臭気E”という)。5%ないし60%のメルカプタンとが存在していてもよい。(6)1,2-エタンジメルカプタンと少なくとも1種の臭気A、B、C、DまたはEとの混合物(以下“臭気F”という)。更に詳細には米国特許第3,404,971号明細書(1968年10月8日発行)に記載してある。該明細書には、上記混合物に、好ましくは約5~20%のエタンジメルカプタンを混合し、得られた混合物を炭化水素

(7)

№60005μ(U.S.S.R.特許第654668号抄録。1979、3月30日発行)には水中での溶解度が減少するのみならず毒性も減少した臭気附与剤が記載してある。即ちエチルメルカプタン、ノルマルプロピルメルカプタン、第2級ブチルメルカプタン、イソブチルメルカプタンおよびノルマルブチルメルカプタンを含むものである。

ドイツ公開公報第2337782⁵公報(1975、2月13日)、ケミカルアブストラクト(1975、№45671x)には、液化天然ガスに約10容量%のエタンチオール又はメタンチオールのプロパン溶液を加えることによつて臭気を附与することが記載してある。

英国特許第1429982号明細書(1976、3月31日発行)には天然ガスにエチルメルカプタンまたはメチルメルカプタンを加えて臭気を附与することが記載してある(ケミカルアブストラクト第85巻1976、№96766h参照)。

(9)

ガスに対して約0.0045g/m³(0.3ポンド/100万ft³)(0.3ポンド/m.c.f)使用している。これは同一の炭化水素に対してチオフアン単独を0.015g/m³(1ポンド/m.c.f)使用した場合と同一の臭気の強気を有する。

更に、米国特許第3,545,949号明細書(1970、12月8日)にはガス臭気附与剤としてシクロヘキシルメルカプタンを使用することが記載してある。

日本特許公開73/79804号公報にはガス臭気附与剤として吉草酸とアクリル酸エチルとの混合物が記載してあり、また、該公開公報にはこの混合物にトリエチルアミンを含んでもよいことが記載してある(ケミカルアブストラクト1974、№72614。参照)。

アクリル酸エチルと第3級ブチルメルカプタンとの混合物も提案されている(日本特許公開73/79805号公報、ケミカルアブストラクト1973、№72615d参照)。

ケミカルアブストラクト第91巻1979、

(8)

ドイツ公開特許第2347906号公報(1974、4月11日)、ケミカルアブストラクト第81巻、1974、№66119xには液化天然ガスにテトラヒドロ-2-メチルおよび/又は3-メチルチオフエン(51~-29℃でプロパンに溶解)で臭気を附与することが記載してある。

ルーマニア特許第61082号公報(1976、6月30日)、ケミカルアブストラクト第89巻、1978、№46081xには天然ガスに臭気を附与するため、一酸化炭素、二酸化炭素、水素およびメタンにジメチルサルファイド、メチルメルカプタン、エチルメルカプタンおよびジエチルサルファイドを含む臭気附与剤を使用することが記載してある。

日本特許公開第78/58702号公報(1979、5月11日)、ケミカルアブストラクト第91巻№177874xには液化天然ガス又は都市ガスに安定な第3級ヘブチルメルカプタンで臭気を附与することが記載してある。

(10)

日本特許公開第79/58701号公報
(1979.5月11日)、ケミカルアブストラクト第91巻、№1957451には液化天然ガス又は都市ガスをエチルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、第3級ブチルメルカプタン、ジメチルサルファイド又はメチルエチルサルファイドの如き有機サルファイド又はチオールを含むシクロヘキサンで臭気を附与することが記載してある。

日本特許公開第80/149392号公報
(1980、11月20日)、ケミカルアブストラクト第94巻、1981、№124379rには燃料ガス例えば天然ガスにジメチルサルファイド、第3級ブチルメルカプタンおよびイソプロピルメルカプタンのガス状混合物で臭気を附与することが記載してある。

しかしながら、従来技術には4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン及び/又は2-メトキシ-3-イソブチルピラジンと、さらに他の有機メルカプタン又はサルファイドとの混

(11)

フアイド、環状サルファイド又はこれらの物質の2種又はそれ以上の各種の配合物によつて臭気を附与する。しかしながら、これらの物質の特性を理論的に理想の臭気附与剤と比較する場合には、すべてのものが1種または2種以上の分野において欠陥があることがわかった。理想的な臭気附与剤の認識された特長の一部には高い臭気の強さ、高い臭気による衝撃、供給ルートにおける高い安定性、中程度の揮発性、低い腐蝕性および低い毒性がある。上記の特性のうち、濃度の強さ(低濃度で物質の基本的な臭気の探知可能性)および臭気による衝撃性(特定の臭気で注意力をおさえる能力)はおそらく最も重要である。それは、危険な濃度に到達する以前にガスを検知する特性である。一般に、上記物質の中にはメルカプタンが最も高い臭気の強さと臭気による衝撃をあたえることを認めている。しかしながら特定の供給条件下ではメルカプタンは安定でないことが知られている。その理由はメルカプタンは本質的に臭気のない物

(13)

合物による予期しない、しかも有利な効果については何等記載していない。

米国特許第3,630,750号明細書には食品の芳香を増大又は促進させるために2-メトキシ-3-イソブチルピラジンを使用することが記載してある。特に、新しく切りきざんだ生のベルペッパーの強い香気を附与又は増進することが記載してある。また米国特許第3,773,524号明細書には肉の香気を増大又は増進するためにクト-メルカプタンを使用することが記載してある。また、4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン自体がチーズの臭気を除くことが記載してある(バディング、セ・ダイリーサイエンス50、№9、第1347-1967頁)(Badings, J. Dairy Science)。消耗する食料品の感覚器官による感受特性を増進又は増大することに関する従来技術は市販の炭化水素ガスに臭気を付与する技術に利用できない。

発明の解決しようとする問題点

通常天然ガスはメルカプタン、アルキルサル

(12)

質に容易に酸化されるからである。アルキルサルファイドおよび環状サルファイドはメルカプタンより非常に安定でありしかもメルカプタンと類似の臭気の強度を有するが、一般にメルカプタンによつてあたえられる臭気による衝撃性が欠けるので広く容認されなかつた。

更に米国特許第3,545,949号明細書はメルカプタンの中でヒ-ブチルメルカプタンはガス臭気附与剤として商業的に使用するのに好ましいものであり、その理由はヒ-ブチルメルカプタンは低級アルキルメルカプタンの中でもつとも酸化しにくいものであり、従つて今日使用されている大多数のガス臭気附与剤の基本成分として使用されていることを教示している。米国特許第3,545,949号明細書は更にn-ヘキシルメルカプタン及びシクロヘキシルメルカプタンは今迄、天然ガスの臭気附与の分野で存在していた多くの問題を解消するものであることを教えている。

更にまた、米国特許第3,404,971号明細

(14)

審によれば従来使用されている臭気附与剤の臭気の強さはその中にエタンジメルカプタンを少量、即ちエタンジメルカプタンと臭気附与剤との重量に基いて約1%乃至約20%混入し、炭化水素ガス100万立方フィートにつき約0.3ポンド(0.0045g/m³)の量で使用することにより増大せしめることができることが発見された。

問題を解決するための手段

本発明によれば上記のすべての従来公知の臭気附与剤の臭気の強さは、その中に少量の4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン及び/又は2-メトキシ-3-イソブチルピラジンを混入することにより増大せしめることができることが発見された。臭気附与剤中の4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノンの量は全臭気附与剤に基いて約10重量%乃至約30重量%、好ましくは約20重量%である。たとえば、4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン20%とチオファン80%との混合物を炭

(15)

作用

4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノンと2-メトキシ-3-イソブチルピラジンとの混合物を用いる場合、この混合物の量は4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン中の2-メトキシ-3-イソブチルピラジンの割合に応じて約1乃至約25%の範囲内で変化せしめてもよい。即ち、95%の2-メチル-3-イソブチルピラジンを用いる場合、2-メトキシ-3-イソブチルピラジンと4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノンとの混合物の臭気附与剤中における量は1%という少量でもよいし、それ以下(0.5%)でもよい。50%の4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノンと50%の2-メトキシ-3-イソブチルピラジンとを含有する混合物を使用する場合は、ベース臭気附与剤中でのその範囲は約2%乃至約25%、好ましくは約2%乃至約5%でよい。

4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノンをいわずベース臭気附与剤中に2-メトキシ

(17)

化水素ガス100万立方フィート(m. c. f.)につき0.3ポンド(0.0045g/m³)の量で用いた場合、同じ炭化水素ガス100万立方フィートにつき2ポンド(0.03g/m³)の使用レベルでチオファンを単独使用した場合と同じ臭気の強さを有しており、6倍の改良がなされていることになる。また、4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン又は2-メトキシ-3-イソブチルピラジンをを用いると、臭気附与剤は下記の如き特徴を有する理想の臭気附与剤に近づく。

高い臭気の強さ。

高い臭気による衝撃。

供給ルートにおける高い安定性。

中程度の揮発性。

低い腐蝕性。

低い毒性。

実際、上で述べたように4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノンは食品用香料として使用されている。

(16)

-3-イソブチルピラジンのみを使用する場合はベース臭気附与剤中の2-メトキシ-3-イソブチルピラジンの範囲は約0.4%から約3%迄で変えることができる。

4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノンと2-メトキシ-3-イソブチルピラジンとの混合物は2-メトキシ-3-イソブチルピラジン約1%にして4-メトキシ-4-メルカプト-2-ペンタノン99%乃至2-メトキシ-3-イソブチルピラジン約50%にして4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン50%の範囲でかつベース臭気附与剤中の混合物の量約0.6%乃至約20%の範囲で使用することが好ましい。

炭化水素ガス中のベース臭気附与剤の使用量は100万立方フィート当たり約0.05ポンドから約1ポンド(0.00075g-0.015g/m³)の範囲で変化し得る。そして、好ましい範囲は100万立方フィート当たり約0.1乃至約0.3ポンド(0.0015-0.0045g/m³)である。

(18)

通常のベース臭気附与剤と臭気附与剤の増強剤である4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン及び／又は2-メトキシ-3-イソブチルピラジンの混合方法には特に制限はない。これらの物質は比較的沸点の液体であるから、互いに指示された割合の範囲でかつ相溶性の液体を混合するのに用いられる方法で添加することができる。しかし、下記に述べる混合装置又は米国特許第3,907,515号明細書(1975年9月23日発行)又は米国特許第4,025,315号明細書(1977年5月24日発行)に記載の装置を使用することが望ましい。

実施例

4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン及び／又は2-メトキシ-3-イソブチルピラジンを含有する本発明の臭気附与剤混合物の臭気増強効果を示すためにいわゆる「ウォークイン ルーム テスト」(walk-in room test)を行なった。この試験では下記の表に示した実施例で採用した。

(19)

臭気附与剤を蒸発せしめる人は試験試料の評価には参加しないものとし、また試験と試験との間には少なくとも15分間の間隔をあげ嗅神経が回復するようにする。部屋の中に蒸発せしめた後、5人又はそれ以上の臭気試験者が下記の尺度により組成物の臭気の強さを評価する。

| 臭気の強さ | 等級 |
|------------|----|
| 臭気なし | 0 |
| わずかに臭気を感じる | 1 |
| 容易に臭気を感じる | 2 |
| 強い臭気 | 3 |

臭気の強さは部屋に入つた直ちに判断する。異常な臭気はすべて書き留め記録する。次に平均評価数を計算し小数点第2位以下を四捨五入する。最後に、その結果を上記の尺度を用いて判断する。

上記の如くして決定した平均試験結果を下記表に示す。種々の臭気附与剤単独又は表示の割合の4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン及び／又は2-メトキシ-3-イソブチル

(21)

この試験法によると臭気の強さは少なくとも5人、好ましくは10人以上の試験者を用いて下記の尺度によつて決定される。

約1500立方フィート(102 m³)の容積の部屋を用いる。この部屋は試験と試験との間に換気するための設備を有しており、かつ試験中は実質的に空気の動きのないようにしてある。また試験中は試験に付する警告剤の臭い以外の臭気が存在しないようにしてある。

次に臭気附与剤のエタノール溶液3.2 mlをこの部屋の中に蒸発送入する。ただし蒸発に5分以上かからないようにする。3.2 ml溶液中の臭気附与剤の濃度は空気中1%のガスに希釈された臭気附与剤ガス(メタン)から得られる濃度に相当する濃度を与える如きものである。即ち、100万立方フィート(28,000 m³)のガスにつき1ポンド(0.45 kg)の臭気附与剤に相当する濃度で、かつ部屋当たり1容積%のガス濃度においてエタノール溶液は溶液1%当り臭気附与剤2.13グラムを含有するであろう。

(20)

ピラジンを含有する臭気附与剤の臭気の強さを測定した。臭気の強さの測定は下記の混合物A、B、C、D、E、F及びGを用いて行なった。

処 方

A

| 成 分 | 重量部 |
|--------------------|-------|
| エチルメルカプタン | 500.0 |
| ジメチルサルファイド | 200.0 |
| メチルアクリレート | 100.0 |
| n-ブタナール | 50.0 |
| アセトアルデヒド | 30.0 |
| 2-メトキシ-3-イソブチルピラジン | 0.5 |
| チオファン | 100.0 |

B

| 成 分 | 重量部 |
|-------------|-------|
| エチルメルカプタン | 350.0 |
| n-ブチルメルカプタン | 225.0 |
| ジメチルサルファイド | 75.0 |
| メチルアクリレート | 100.0 |
| n-ブタナール | 100.0 |

(22)

| | |
|--------------------|-------|
| アセトアルデヒド | 149.5 |
| 2-メトキシ-3-イソブチルピラジン | 0.5 |

C

| 成 分 | 重量部 |
|-------------|-------|
| エチルメルカプタン | 350.0 |
| t-ブチルメルカプタン | 225.0 |
| ジメチルサルファイド | 75.0 |
| メチルアクリレート | 90.0 |
| n-ブタナール | 100.0 |
| アセトアルデヒド | 150.0 |
| スカトール | 10.0 |

D

| 成 分 | 重量部 |
|-----------------------|-------|
| エチルメルカプタン | 500.0 |
| t-ブチルメルカプタン | 399.5 |
| 4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン | 100.0 |
| 2-メトキシ-3-イソブチルピラジン | 0.5 |

E

| 成 分 | 重量部 |
|-----------|-------|
| エチルメルカプタン | 550.0 |

(23)

第 I 表

| 実施例 番 号 | 処 方 記 号 (臭気附与剤) | プロパンガス中の濃度 g/m ³ (ポンド/10000ガロン) | 平均評価 等級 |
|------------|--------------------|---|------------|
| I | A | 12.0 (1.0) | 2.80 |
| II | A | 36.0 (3.0) | 2.90 |
| III | B | 12.0 (1.0) | 2.80 |
| IV | B | 36.0 (3.0) | 2.95 |
| V | C | 12.0 (1.0) | 1.20 |
| VI | C | 36.0 (3.0) | 1.70 |
| VII | D | 24.0 (2.0) | 2.95 |
| VIII | E | 29.0 (2.5) | 2.90 |
| K | F | 29.0 (2.5) | 2.80 |
| X | G | 36.0 (3.0) | 0.80 |
| Y | G | 12.0 (1.0) | 0.20 |

Katz 他 の 研 究 [Bureau of Mines Technical Paper 480 " Intensities of Odors and Irritating Effects of Warning Agents from Flammable and Poisonous Gases " (1930)] に 基 き、空 気 中 1 % に 稀 釈 し た ガ ス (メ タ ン) の 100 万 立 方 フ ィ ー ト (2,800 m³) 当 り 1

(25)

| | |
|-----------------------|-------|
| t-ブチルメルカプタン | 399.5 |
| 4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン | 50.0 |
| 2-メトキシ-3-イソブチルピラジン | 0.5 |

F

| 成 分 | 重量部 |
|-----------------------|-------|
| エチルメルカプタン | 590.0 |
| t-ブチルメルカプタン | 399.5 |
| 4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン | 10.0 |
| 2-メトキシ-3-イソブチルピラジン | 0.5 |

G

| 成 分 | 重量部 |
|-------------|-------|
| エチルメルカプタン | 350.0 |
| t-ブチルメルカプタン | 225.0 |
| ジメチルサルファイド | 75.0 |
| メチルアクリレート | 90.0 |
| n-ブタナール | 100.0 |
| アセトアルデヒド | 150.0 |

(24)

ポンド (0.45 kg) に 相 当 す る 濃 度 の 4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン及び (又は) 2-メトキシ-3-イソブチルピラジンは第 I 表 と 同 じ 基 準 の も と で 2.3 と い う 等 級 を 得 た。4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン及び/又は 2-メトキシ-3-イソブチルピラジンの臭気増強効果は全く明白である。4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン及び/又は 2-メトキシ-3-イソブチルピラジンはエタンジメルカプタン又はエタンジメルカプタンとチオフアンの混合物、たとえばエタンジメルカプタン 15 多とチオフアン 85 多との混合物と比較して予期せぬ、自明でないすぐれた効果をもたらすものである。第 I 表 に 示 し た の と 同 様 な 結 果 が 他 の 公 知 の ベ ー ス 臭 気 附 与 剤 を 用 い て 得 ら れ る。

こ こ で 述 べ た 臭 気 附 与 剤 混 合 物 は 家 庭 あ る い は 料 理 又 は 照 明 産 業 で 使 用 さ れ る 天 然 ガ ス の 如 き 可 燃 性 ガ ス 中 で 用 い る の に 特 に 適 し て い る。こ の 混 合 物 は 特 有 の 目 立 つ た 臭 気 を 有 し、小 量

(26)

存在していても漏出ガスの存在を適切に警告することができる。有効であるにもかかわらず、本発明の臭気附与剤の臭気はそんなに不快なものではないので可燃性ガスの使用者もその存在に異議を唱えない。また、完全に燃焼すると無臭である。しかし、不完全燃焼の場合は、臭気ははつきりとしており不完全燃焼していること、即ち潜在的に有毒な環境であることがわかる。ここで述べた使用量の臭気附与混合物は不快な皮膚の刺激や催涙性もないし、その他の有害な生理作用も起さない。最後に、本発明の臭気附与剤組成物の場合、臭気の強さが次第に蓄積しても他の公知の臭気附与剤のような嗅覚の疲労をもたらさない。

次に本発明の臭気附与剤と炭化水素ガスとの混合方法の例を図面によつて説明する。

第1図において、貯蔵源又はタンク10からの炭化水素ガスはポンプ12及び弁11を用いてライン13を経て混合センター21中に送入され、ここでタンク14からライン15及び

(27)

て混合手段32中で混合することができる。即ち、タンク14からの添加剤はポンプ23によりライン15及び17から弁22を通り混合手段32に入る。タンク28からの添加剤は弁30を経てかつポンプ29によりライン31から混合手段32に入る。タンク33からの添加剤はライン34及び35、弁36を経てポンプ37により混合手段32に入る。混合手段32からの添加剤混合物は次に弁38を経てポンプ39によりライン40から混合手段27に入り、ここで弁11、ポンプ12によりライン13から、そして混合手段21から弁24、ポンプ25によりライン26を経て入つて来た貯蔵源10からの炭化水素ガスと混合される。得られた臭気の附与された炭化水素ガスは次に制御弁45及びポンプ46を用いるライン47を経て、次に混合手段48を通り、制御弁50、ポンプ51を用いるライン49を経て、ライン52からマニホールド55に入り、そこから分配ライン54a、54b、54c、54d、54e、

(29)

16を経て、次に弁18及びライン20を経てポンプ19により送入される4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン又は2-メトキシ-3-イソブチルピラジン又は4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノンと2-メトキシ-3-イソブチルピラジンとの混合物の如き添加剤と混合することができる。制御弁18は分配ブロック53a、53b、53c、53d、53e、53f、53g、53h、53k及び53mで放出される炭化水素ガス中の所望の臭気附与剤濃度に応じて電子データー処理法を用いて制御することができる。

或いは、添加剤は添加剤貯蔵源14、28及び33から供給してもよく、この場合添加剤は予備混合手段32中で予備混合しておくことができる。即ち、弁18及び42を完全に閉め、貯蔵タンク14中の4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン、タンク28中の2-メトキシ-3-イソブチルピラジン及び、たとえばタンク33中の4-ブチルメルカプタンをすべ

(28)

54f、54g、54h、54k及び54mに入る。これらの分配ラインはそれぞれ分配ブロック又は分配ポイント53a、53b、53c、53d、53e、53f、53g、53h、53k及び53mに通じる。或いは、貯蔵タンク14からの添加剤、たとえば4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン、タンク33からの添加剤、たとえば2-メトキシ-3-イソブチルピラジン及びタンク28からの添加剤、たとえば1, 2-エタンジメルカプタンはもし弁22及び36を閉め、弁18、38、30及び42を開けば貯蔵源10から来る炭化水素ガスと別々に混合することができる。この場合タンク14からの臭気附与添加剤の混合は混合手段21で行なわれる。弁22と36が閉められるからタンク28からの添加剤の混合は混合手段27で行なわれ、タンク33からの添加剤の混合は混合手段48で行なわれる。本発明の臭気附与ガスを製造する方法の他の態様も種々の構成の第1図の装置を用いて利用することがで

(30)

き、たとえば臭気附与剤14及び28の予備混合を混合手段32で行なうことができ、またタンク33からの附与剤の混合をあらかじめ臭気を附与した炭化水素ガスを有する混合容器48で行なうこともできる。

第1図の装置の他の改変を第2図に概略的に示す。第2図において、貯蔵タンク100からのプロパンの如き炭化水素ガスはポンプ102を用いかつ弁101を経てライン103から混合手段116中に送られ、ここで混合手段112で予備混合した貯蔵源(貯蔵タンク)104からの臭気附与剤4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン及び貯蔵タンク108からの臭気附与剤2-メトキシ-3-イソブチルピラジンと予備混合する。即ち、貯蔵タンク104からの臭気附与剤はポンプ106を用い制御弁107を経てライン105から混合手段112中に入り、一方同時に貯蔵タンク108からの臭気附与剤は弁110を経てポンプ111を用いてライン109を通つて混合手段112中に

(31)

129d、129e、129f、129g、129h及び129kを経て分配ポイント又はブロック128a、128b、128c、128d、128e、128f、128g、128h及び128k中に分配する。

各分配ポイントにおいて必要とする臭気附与剤の量は各分配ポイントにおける必要量の臭気附与剤を弁107、110、113、101、118及び122を制御するプログラムにフィードバックする電子プログラミング制御装置によつて制御することができる。

第3図及び第4図は混合装置の二つの態様を詳細に示すものである。第3図はベンチユリ混合ラインの概略図であり、臭気附与剤はライン302を通り、ベンチユリスロート306でライン301からの炭化水素ガスと混合する。301からの炭化水素ガスとの混合は実際には地点305で生ずる。この305の部分ではベンチユリスロート306が304でせまくなり始めている。即ち、臭気附与剤、たとえば4-

(33)

送られる。制御弁107及び110を用いて制御した種々の割合の4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノンと2-メトキシ-3-イソブチルピラジンとの予備混合した臭気附与剤混合物は次に弁113を経てポンプ114を用いてライン115から混合手段116中に送られ、ここで容器100から来る炭化水素ガスと予備混合する。所望ならば得られた臭気附与剤-炭化水素ガス混合物を更に追加の臭気附与剤、たとえばシクロヘキシルメルカプタンと混合してもよい。この追加の臭気附与剤はタンク120に貯蔵されたものであり制御弁122及びポンプ123を用いてライン121を経て混合手段124に送り込まれ、ここで制御弁118及びポンプ119を用いてライン117を経て混合手段124に送られて来ているすでに臭気附与した炭化水素ガスと混合する。次に得られた混合物は制御弁126及びポンプ127を用いてライン125からマニホールド130に送られ、次に分配ライン129a、129b、129c、

(32)

メチル-4-メルカプト-2-ペンタノンと2-メトキシ-3-イソブチルピラジンとの50-50混合物はライン302を通り303でガス流中に発散して、ほぼ305の地点で混合が生じる。次に生成した臭気附与したガスは308で混合物の形でライン307中を通過する。

もう一つの態様においては第4図の破断部分に示すように臭気附与剤4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノンと2-メトキシ-3-イソブチルピラジン又は4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノン単独又は2-メトキシ-3-イソブチルピラジン単独を重合体ペレット407上に吸着させてもよい。即ち、プロパンの如き炭化水素ガスはダクト401中の402を通過し、次に403で絞られてベンチユリスロート416の前の415の部分で添加剤と混合する。ガスはノズル403から開口部404を経て通過し、一方臭気附与剤は空気又は窒素又は追加の臭気附与剤(単独又は組合せて)を413から、ライン414、制御弁412、ラ

(34)

イン411を経て重合体臭気附与剤貯蔵装置406に送ることによりダクト405から運ぶ。空気の流路は参照番号409で示す。追加の臭気附与剤、たとえば1,2-エタンジメルカプタンは(任意に)413に置いておけばよい。参照番号407で示すように臭気附与剤を吸着する重合体粒子は公知のいかなる手段によつて製造してもよい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の臭気附与剤を炭化水素ガス流と混合し、次に生成した流体を分配するフローチャートである。

第2図は本発明の臭気附与剤混合物及び、その後の炭化水素ガス流との混合物の形成及びそれに続く炭化水素ガスの分配を示すもう一つのフローチャートである。

第3図は本発明の臭気附与剤混合物を炭化水素ガス流と混合し臭気を附与したガスを形成するベンチュリ混合装置の一部分の横断面図である。

(35)

図面の浄書(内容に変更なし)

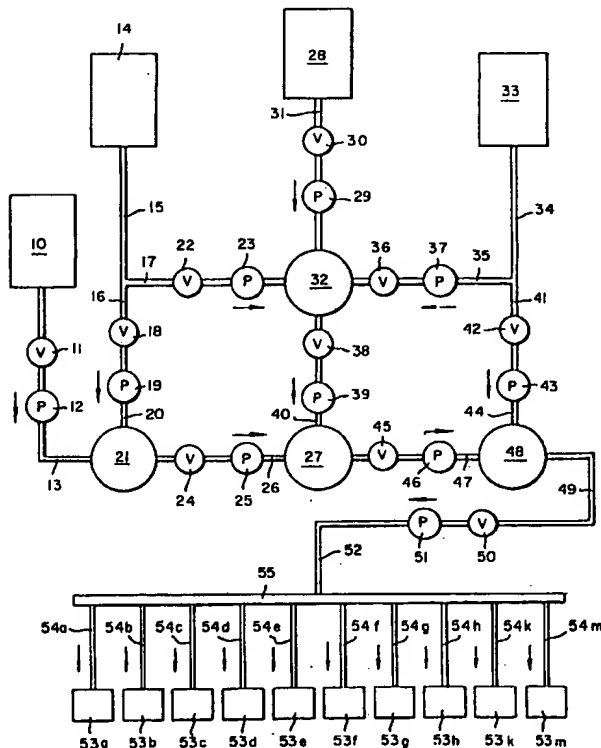


FIG. 1

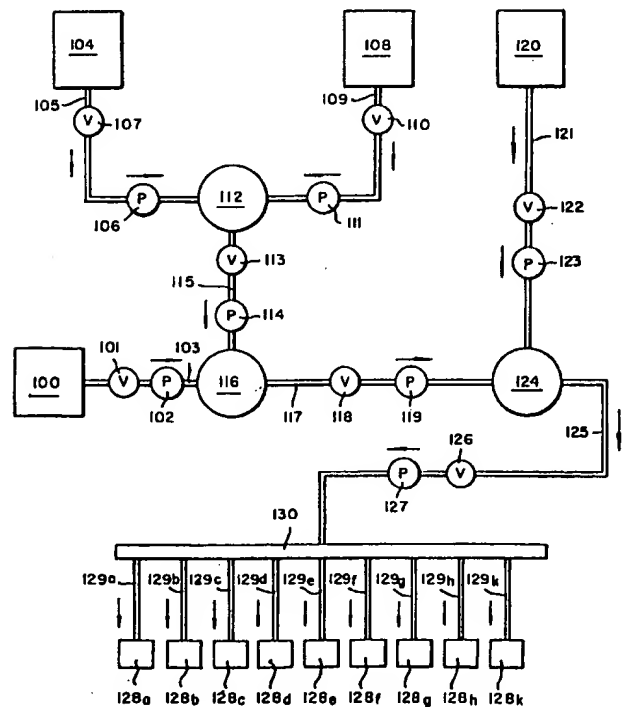
第4図は第3図の装置の一態様であり、臭気附与剤ガスを重合体粒子中又は上に含有させ、一方空気又は窒素又はその他のガスがこの重合体粒子と接触して臭気附与剤を捕獲し、生成したガス混合物を炭化水素ガス流と混合する装置である。

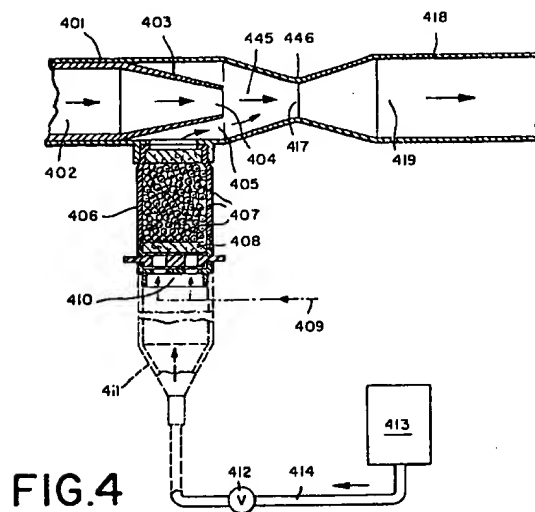
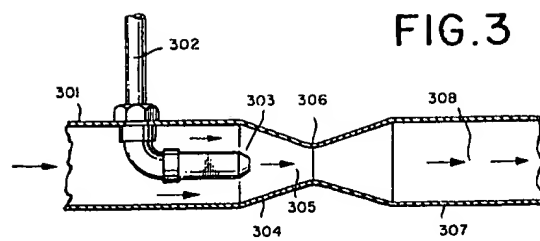
10、14、28、33…貯蔵タンク、21、27、32、48…混合手段、55…マニホールド、53a～53m…分配ブロック、100…炭化水素ガス貯蔵タンク、104、108、120…臭気附与剤貯蔵タンク、112、116、124…混合手段、130…マニホールド、128a～128k…分配ブロック、302…臭気附与剤供給ライン、301…炭化水素ガスライン、306…ベンチュリスロット、401…炭化水素ガス用ダクト、403…ノズル、404…ノズル開口部、405…臭気附与剤用ダクト、406…重合体臭気附与剤貯蔵装置、407…重合体ペレット、413…空気、窒素、その他のガスの貯蔵部、416…ベンチュリスロット。

代理人 三宅正夫

(36)

FIG. 2





第1頁の続き

- | | | |
|------|----------------|--|
| ⑫発明者 | アイラ カーツ | アメリカ合衆国、ニュージャージー、ウエスト ロング ブランチ、ローレイ コート 2番地 |
| ⑬発明者 | クレイグ ビー. ウォーレン | アメリカ合衆国、ニュージャージー、ラムソン、ドッグウッド レーン 3番地 |
| ⑭発明者 | チャールス ウイナー | アメリカ合衆国、ニュージャージー、ミドルタウン、クラブ ハウス ドライブ 512番地 |

手 続 補 正 書(自発)

昭和59年10月30日

特許庁長官 志 賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第198752号

2. 発明の名称 ガス状炭化水素燃料への警告用臭気附与剤
および該燃料へ臭気を附与する方法および
装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

フリガナ
住 所

フリガナ インターナショナル フレイノース アンド
氏 名(名称) フレグランシス インコーポレイテッド

4. 代 理 人 〒100

住 所 東京都千代田区有楽町1丁目7番1号
有楽町電気ビル506号室電話(212)7830番
氏 名 (5930)弁理士 三 宅 正 夫

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補 正 の 対 象

願書の特許出願人の代表者の欄、委任状及びその訳文、
特許出願人による優先権証明書及びその訳文

59.10.30

8. 補 正 の 内 容 別紙の通り

ChemFinder.Com
Database & Internet Searching

ChemStore.Com ChemFinder.Com
ChemNews.Com ChemClub.Com
CambridgeSoft.Com

CALL ME NOW 3968.062
09/762,847



Enter a Chemical Name, CAS Number, Molecular Formula or Weight.

Use * for partial names (e.g. ben*).

Search here for free. For professional searching, use [ChemINDEX](#).

Search

Triethyl amine [121-44-8]

Synonyms: N,N-diethylethanamine; N,N,N-TRIETHYLAMINE; TEA; TEN; TETN; Triethyl amine; Triethylamine ;

| | | |
|--|--------------------------------------|-------------------------------------|
| | Tools | OpenChem |
| | BUY AT CHEMACX.COM | VIEW LINKS |
| | VIEW CHEMDRAW STRUCT | ADD COMPOUND |
| | VIEW CHEM3D MODEL | ADD/CHANGE PROPERTY |
| | CAS RN Lookup | ADD LINK |
| | THE MERCK INDEX | |
| | NCI DATABASE | |

| | | | |
|------------------|---|--------------------|---------------------------|
| Formula | C ₆ H ₁₅ N | Molecular Weight | 101.1912 |
| CAS RN | 121-44-8 | Melting Point (°C) | -114.7 |
| ACX Number | X1001530-8 | Boiling Point (°C) | 88.9 |
| Density | 0.728 | Vapor Density | 3.5 |
| Refractive Index | 1.401 | Vapor Pressure | 54 |
| Evaporation Rate | 5.6 | Water Solubility | 0.02 g/100 mL. Soluble |
| Flash Point (°C) | -11 | EPA Code | U404 |
| DOT Number | UN 1296 Flammable liquid | RTECS | YE0175000 |
| Comments | Colorless liquid with a fishy odor. LACHRYMATOR. | | |

More information about the chemical is available in these categories:

[Biochemistry](#)

[Chemical Online Order](#)

[Health](#)

[Misc](#)

[MSDS](#)

[Physical Properties](#)

[Regulations](#)

[Structures](#)

Attachment C

**WARNING SMELL RENDERING AGENT FOR GASEOUS HYDROCARBON FUEL,
METHOD AND DEVICE**

Patent number: JP60092396
Publication date: 1985-05-23
Inventor: TAKAO YOSHIDA; AIRA KAATSU; KUREIGU BII
UOOREN; CHIYAARUSU UINAA
Applicant: INT FLAVORS & FRAGRANCES INC
Classification:
- **International:** C10L3/00
- **European:** C10L3/00B2
Application number: JP19840198752 19840925
Priority number(s): US19830536121 19830926

Also published as:

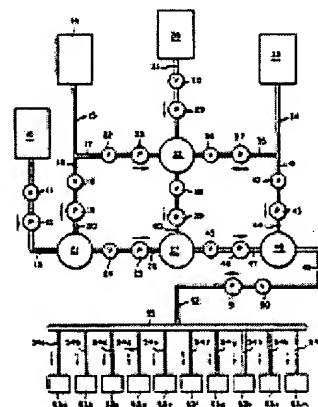
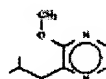


US4487613 (A1)

Abstract not available for JP60092396

Abstract of corresponding document: **US4487613**

Described is a warning agent for the odorization of gaseous hydrocarbon fuels based on mixtures of at least one of the compounds, 2-methoxy-3-isobutyl pyrazine having the structure: and 4-methyl-4-mercapto-2-pentanone having the structure: with a monomercaptan or a sulfide.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide